(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3579746号
(P3579746)
(45)発行日　平成16年10月20日(2004.10.20)　(24)登録日　平成16年7月30日(2004.7.30)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C07C 211/54　C07C 211/54
C09K 11/06　C09K 11/06　620
H05B 33/14　H05B 33/14　B

請求項の数 3　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平6-34150
(22)出願日　平成6年2月7日(1994.2.7)
(65)公開番号　特開平7-224012
(43)公開日　平成7年8月22日(1995.8.22)
審査請求日　平成12年10月30日(2000.10.30)

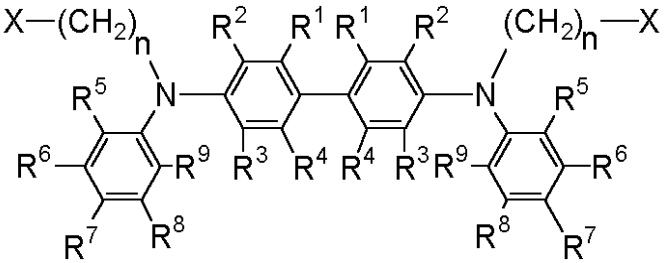
(73)特許権者　000002071
チッソ株式会社
大阪府大阪市北区中之島３丁目６番３２号
(72)発明者　内野　正純
神奈川県横浜市金沢区乙舳町１０番２号
(72)発明者　泉澤　勇昇
神奈川県横浜市金沢区乙舳町１０番２号
(72)発明者　内田　学
神奈川県横浜市金沢区乙舳町１０番２号
(72)発明者　古川　顕治
神奈川県横須賀市久里浜１丁目１６番７号

審査官　爾見　武志

(56)参考文献　特開平５－２３４６８１（ＪＰ，Ａ）
最終頁に続く

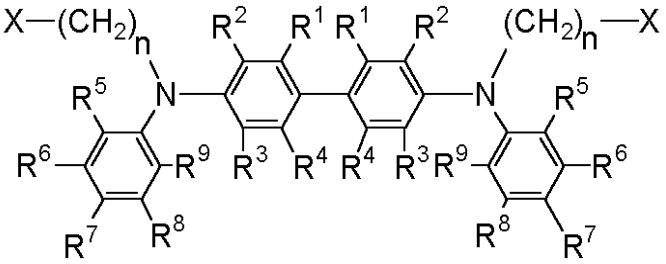
(54)【発明の名称】ジフェニルアミン誘導体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式
【化１】



（式中Ｘは無置換またはハロゲン、アミノ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基もしくはアラルキル基で置換された、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基またはペリレニル基であり、ｎは１～１０、さらにＲ$_1$～Ｒ$_9$はそれぞれ単独に水素、フッ素、塩素、臭素、アミノ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基またはアラルキル基を示す）で表されるジフェニルアミン誘導体。
【請求項２】
上記請求項第１項記載の化合物を発光材料とする電界発光素子。

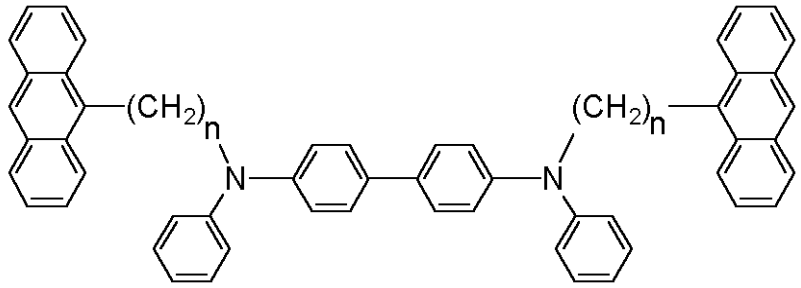
【請求項３】
上記請求項第１項記載の化合物を正孔注入輸送材料とする電界発光素子。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は新規なジフェニルアミン誘導体に関するもので、詳しくは蛍光塗料、エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）素子の電荷注入輸送材料および発光材料に有用な新規なジフェニルアミン誘導体に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
有機化合物の高い蛍光効率に着目し、有機化合物のＥＬ性能を利用した素子の研究は古くから行われている。例えば、Ｗ．Ｈｅｌｆｒｉｓｈ，Ｗ．Ｇ．Ｓｃｈｎｅｉｄｅｒらはアントラセン結晶を用い、青色発光を得ている（Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｐｈｙｓ．，４４，２９０２（１９６６））。また、ＶｉｎｃｅｔｔやＢａｒｌｏｗらは、縮合多環系化合物を真空蒸着法により発光素子の製作を行っている（Ｔｈｉｎ　Ｓｏｌｉｄ　Ｆｉｌｍｓ，９９，１７１（１９８２））。しかしいずれも発光強度、発光効率は低いものしか得られていない。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、有機ＥＬ用電荷注入物質および発光物質として有効に機能し、発光強度および発光効率の高い有機ＥＬ素子を製造するための材料として用いることができる、新規なジフェニルアミン誘導体を提供することである。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明者等は、発光効率が高く、電荷注入輸送性を有する新規な化合物、特に有機ＥＬ用の正孔注入輸送材料としての機能を兼ね備えた発光材料として有効に機能する新規な化合物を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、後述のジフェニルアミン誘導体が有効なＥＬ材料であることを見い出し、本発明を完成した。即ち、本発明は、下記（１）ないし（３）の構成を有する。
（１）　一般式
【化３】



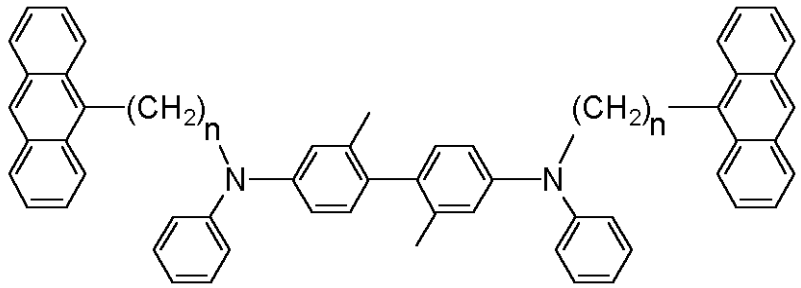
（式中Ｘは無置換またはハロゲン、アミノ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基もしくはアラルキル基で置換された、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基またはペリレニル基であり、ｎは１～１０、さらにＲ$_1$～Ｒ$_9$はそれぞれ単独に水素、フッ素、塩素、臭素、アミノ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基またはアラルキル基を示す）で表されるジフェニルアミン誘導体。
（２）前記第（１）項記載の化合物を発光材料とする電界発光素子。
（３）前記第（１）項記載の化合物を正孔注入輸送材料とする電界発光素子。
【０００５】
【発明の実施の形態】
本発明の構成と効果について以下に詳述する。本発明の化合物の具体例としては、下記の

化合物を挙げる事ができるが、これらに限定するものではない。

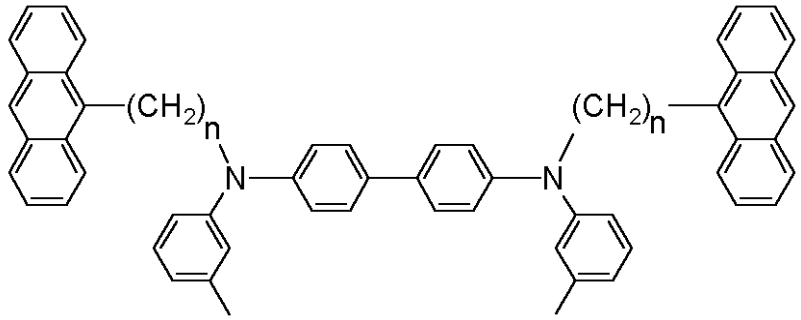
【化４】



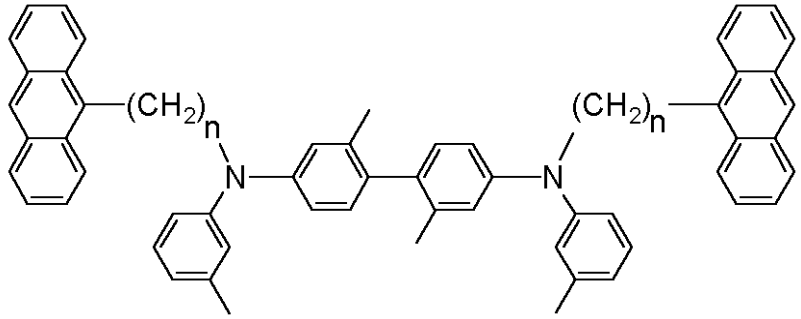
【化５】



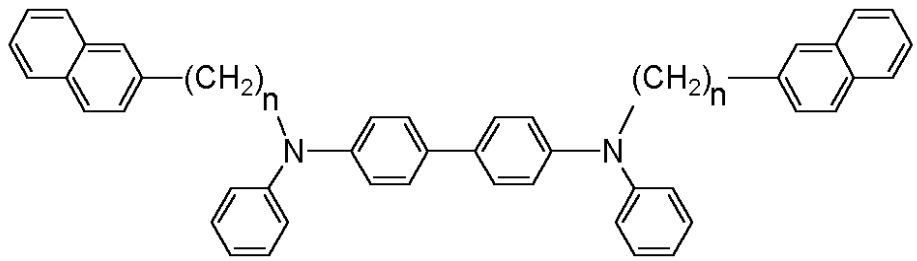
【化６】



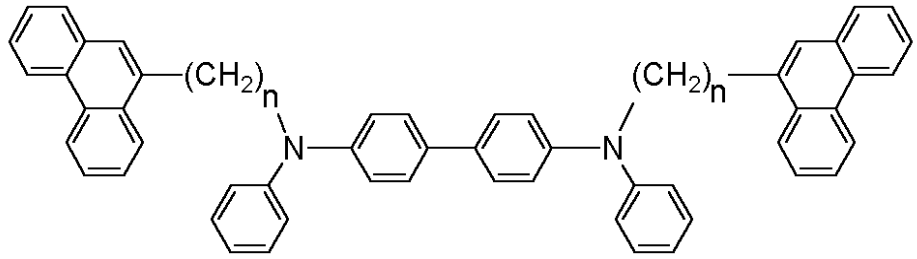
【化７】



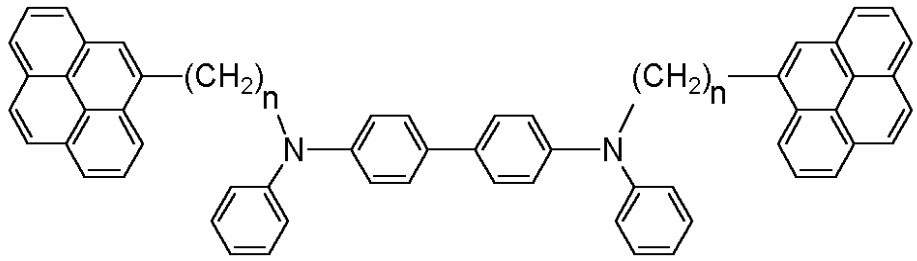
【化８】



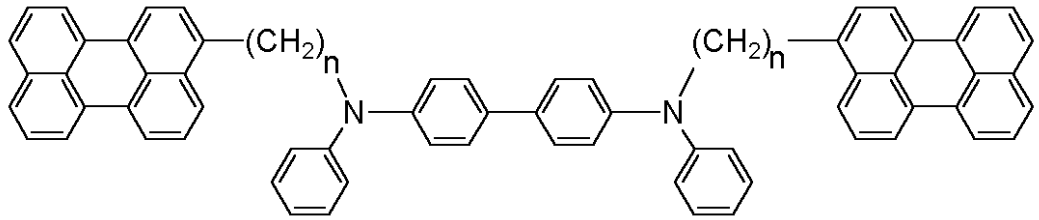
【化９】



【化１０】



【化１１】



［式中、ｎは前記と同じ］

【０００６】

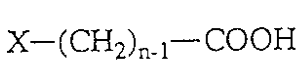
上述した本発明の新規なジフェニルアミン誘導体は、以下の方法で製造することができる。

すなはち、後述［化１４］の芳香族カルボン酸誘導体（式中、Ｘおよびｎは前記と同じである）と同じく［化１５］ので表されるジフェニルベンジジン誘導体（式中、Y_1 ～Y_9 は前記と同じ）をカップリングさせ、得られたアミド化合物を還元することによって目的のジフェニルアミン誘導体を得ることができる。

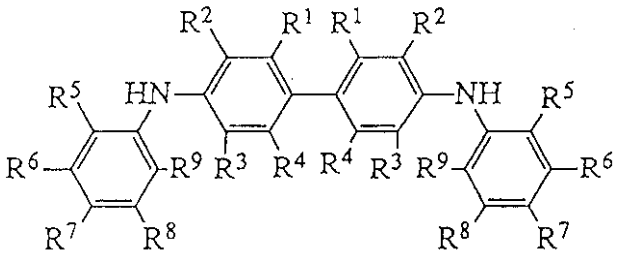
アミド化合物は、カルボン酸塩化物または臭化物等のカルボン酸ハロゲン化物を用いる方法、Ｎ，Ｎ－ジシクロヘキシルカルボジイミド等の縮合剤用いる方法など各種の方法で得ることができる。

還元反応は、ボラン、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウム等の各種の還元剤を用いることができるが、中でもボランは副反応が起こりにくいという点で最適である。ここで用られる反応溶媒としては、テトラヒドロフラン；ジメチルグリオキザル等のエーテル類が好ましく、また、反応温度は、用いる原材料の種類や他の条件によって異なり、一義的に定める事はできないが、通常は、約－２０～約１００℃まで広範囲に選択する事ができる。

【化１４】



【化１５】



このようにして得られた本発明のジフェニルアミン誘導体は、低電圧で高輝度の発光が可能なＥＬ素子として有効に利用できるものである。この本発明のジフェニルアミン誘導体は、ＥＬ素子の発光層として不可欠な電荷注入機能、電荷輸送機能および発光機能を兼備している。

【０００７】

本発明の化合物は、ＥＬ素子における発光層および正孔注入輸送層として用いることが出来るが、特に発光層として有効である。この発光層は、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法等の公知の方法によって、本発明の化合物を薄膜化する事により形成することができるが、特に分子堆積膜とすることが好ましい。

ここで分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことであり、例えば、蒸着膜などを示すが、通常この分子堆積膜はＬＢ法により形成された薄膜（分子累積膜）とは区別することができる。また、該発光層は、特開昭５９－１９４３９３号公報などに開示されているように、樹脂などの結着剤と該化合物とを、溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法などにより薄膜化し、形成することができる。

このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常５ｎｍないし５０００ｎｍの範囲で選定される。

このＥＬ素子における発光層は、（１）電界印加時に、陽極又は正孔注入層から正孔を受け取ることができ、かつ陰極又は電子注入層から電子を受け取ることができ、導入された電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、（２）電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。

なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさに違いがあってもよいし、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

【０００８】

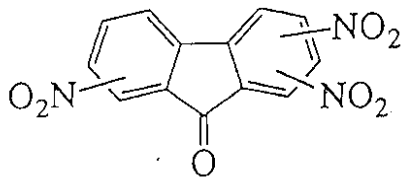
本発明の化合物を用いたＥＬ素子の構成は、各種の態様があるが、基本的には一対の電極（陽極と陰極）間に、前記発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて電子注入層を介在させればよい。また、正孔注入層を介在させても差し支えない。具体的には（１）陽極／発光層／陰極、（２）陽極／正孔注入層／発光層／陰極、（３）陽極／発光層／電子注入層／陰極、（４）陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極などの構成を挙げることができる。該正孔注入層や電子注入層は、必ずしも必要ではないが、これらの層があると発光性能が一段と向上する。

また、前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板に付いては特に制限はなく、従来ＥＬ素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、石英などから成るものを用いることができる。

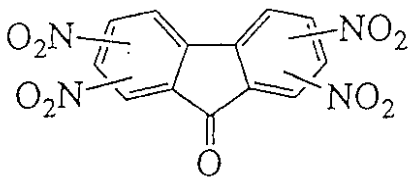
【０００９】

このＥＬ素子における陽極としては、仕事関数の大きい（４ｅＶ以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはＡｕなどの金属、ＣｕＩ、ＩＴＯ、SnO_2、ＺｎＯなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングな

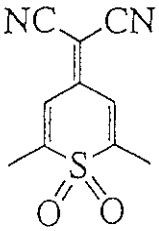
どの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を１０％より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω／ｍｍ以下が好ましい。
さらに膜厚は材料にもよるが、通常１０ｎｍないし１μｍ、好ましくは１０～２００ｎｍの範で選ばれる。
【００１０】
一方、陰極としては、仕事関数の小さい（４ｅＶ以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、Ａｌ／ＡｌO_2　、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω／ｍｍ以下が好ましく、膜厚は通常１０ｎｍないし１μｍ、好ましくは５０～２００ｎｍの範で選ばれる。なお、このＥＬ素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが、発光を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合である。
本発明の化合物を用いるＥＬ素子の構成は、前記したように、各種の態様があり、前記（３）又は（４）の構成のＥＬ素子における電子注入層（電子注入輸送層）は、電子伝達化合物からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子伝達化合物について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いる事ができる。
【００１１】
該電子伝達化合物の好ましい例としては、
【化１６】



【化１７】

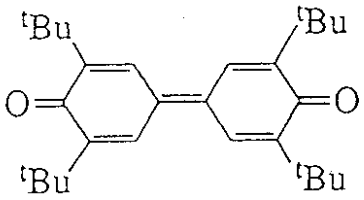


などのニトロ置換フルオレノン誘導体、
【化１８】



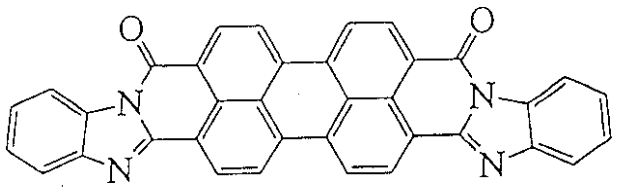
などのチオピランオキシド誘導体、

【化１９】

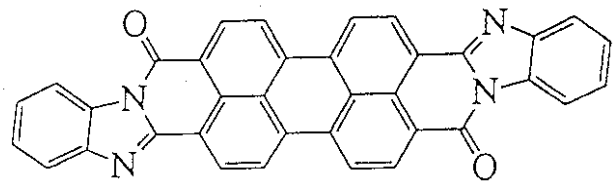


などのジフェニルキノン誘導体［「ポリマー・プレプリント（ＰｏｌｙｍｅｒＰｒｅｐｒｉｎｔｓ），ジャパン」第３７巻，第９号，第６８１ページ（１９８８年）］などに記載のもの、あるいは

【化２０】



【化２１】



などの化合物［「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Ｊ．Ａｐｐｌｙ．Ｐｈｙｓ．）」第２７巻，第２６９ページ（１９８８年）などに記載のもの］や、アントラキノジメタン誘導体（特開昭５７－１４９２５９号公報、同５８－５５４５０号公報、同６１－２２５１５１号公報、同６１－２３３７５０号公報、同６３－１０４０６１号公報などに記載のもの）、フルオレニリデンメタン誘導体（特開昭６０－６９６５７号公報、同６１－１４３７６４号公報、同６１－１４８１５９号公報などに記載のもの）、アントロン誘導体（特開昭６１－２２５１５１号公報、同６１－２３３７５０号公報などに記載の

もの）、（特開昭５９－１９４３９３号公報に記載されている２，５－ビス（５，７－ジ－ｔ－ペンチル－２－ベンゾキサゾリル）－１，３，４－チアジアゾール、４，４－ビス（５，７－ジ－ｔ－ペンチル－２－ベンゾキサゾリル）スチルベン、２，５－ビス（５，７－ジ－ｔ－ペンチル－２－ベンゾキサゾリル）チオフェン、２，２’－（ｐ－フェニレンジビニレン）－ビスベンゾチアゾール、４，４’－ビス（２－ベンゾキサゾリル）ビフェニル、２，５－ビス［５－（α，α’－ジメチルベンジル）－２－ベンゾキサゾリル］チオフェン、４，４－ビス［５，７－ジ－（２－メチル－２－ブチル）－２－ベンゾキサゾイル）スチルベン、２，５－ビス［５，７－ジ－（２－メチル－２－ブチル）－２－ベンゾキサゾイル）－３，４－ジフェニルチオフェン、２－｛２－［４－（２－ベンゾイミダゾリル）フェニル］ビニル｝ベンゾイミダゾール、５－メチル－２－｛２－［４－（５－メチル－２－ベンゾキサゾリル）フェニル］ビニル｝ベンゾキサゾール、２，５－ビス（５－メチル－２－ベンゾキサゾリル）チオフェン、２－［２－（４－カルボキシフェニル）ビニル］ベンゾイミダゾール、２－［２－（４－クロロフェニル）ビニル］ナフト［１，２－ｄ］オキサゾールおよび８－キノリノールおよび誘導体の金属錯体、テレビジョン学会誌，Ｖｏｌ．４４，５９８（１９９０）および特開平４－３６３８９４号公報の記載されているオキサジアゾール系化合物などを挙げることができる。

一方、本発明の化合物は正孔注入性能を兼備しているため、前記（２）又は（４）の構成のＥＬ素子のおける正孔注入層（正孔注入輸送層）は、必ずしも必要ないが、発光効率の向上が期待できるので、（２）または（４）の構成のＥＬ素子も用いることができる。この正孔注入層は、正孔伝達化合物からなる層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積され発光効率が向上するなど、発光性能の優れた素子となる。

【００１２】

前記正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた２個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば、10^4 ～10^6 Ｖ／ｃｍの電界印加時に、少なくとも10^{-6} ｃｍ^2 ／Ｖ・秒の正孔移動度をもつものが好適である。このような正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有する物であれば特に制限はなく、従来、光導電材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやＥＬ素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【００１３】

該電荷輸送材料としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許第３，１１２，１９７号明細書などに記載のもの）、オキサジアゾール誘導体（米国特許第３，１８９，４４７号明細書などに記載のもの）、イミダゾール誘導体（特公昭３７－１６０９６号公報などに記載のもの）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許第３，６１５，４０２号明細書、同３，８２０，９８９号明細書、同３，５４２，５４４号明細書、特公昭４５－５５５号公報、同５１－１０９８３号公報、特開昭５１－９３２２４号公報、同５５－１７１０５号公報、同５６－４１４８号公報、同５５－１０８６６７号公報、同５５－１５６９５３号公報、同５６－３６６５６号公報などに記載のもの）、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体（米国特許第３，１８０，７２９号明細書、同４，２７８，７４６号明細書、特開昭５５－８８０６４号公報、同５５－８８０６５号公報、同４９－１０５５３７号公報、同５５－５１０８６号公報、同５６－８００５１号公報、同５６－８８１４１号公報、同５７－４５５４５号公報、同５４－１１２６３７号公報、同５５－７４５４６号公報などに記載のもの）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第３，６１５，４０４号明細書、特公昭５１－１０１０５号公報、同４６－３７１２号公報、同４７－２５３３６号公報、特開昭５４－５３４３５号公報、同５４－１１０５３６号公報、同５４－１１９９２５号公報などに記載のもの）、アリールアミン誘導体（米国特許第３，５６７，４５０号明細書、同３，１８０，７０３号明細書、同３，２４０，５９７号明細書、同３，６５８，

５２０号明細書、同４，２３２，１０３号明細書、同４，１７５，９６１号明細書、同４，０１２，３７６号明細書、特公昭４９－３５７０２号公報、同３９－２７５７７号公報、特開昭５５－１４４２５０号公報、同５６－１１９１３２号公報同５６－２２４３７号公報、西独特許第１，１１０，５１８号明細書などに記載のもの）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第３，５２６，５０１号明細書などに記載のもの）、オキサゾール誘導体（米国特許第３，２５７，２０３号明細書などに記載のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭５６－４６２３４号公報などに記載のもの）、フルオレノン誘導体（特開昭５４－１１０８３７号公報などに記載のもの）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第３，７１７，４６２号明細書、特開昭５４－５９１４３号公報、同５５－５２０６３号公報、同５５－５２０６４号公報、同５５－４６７６０号公報、同５５－８５４９５号公報、同５７－１１３５０号公報、同５７－１４８７４９号公報などに記載されているもの）、スチルベン誘導体（特開昭６１－２１０３６３号公報、同６１－２２８４５１号公報、同６１－１４６４２号公報、同６１－７２２５５号公報、同６２－４７６４６号公報、同６２－３６６７４号公報、同６２－１０６５２号公報、同６２－３０２５５号公報、同６０－９３４４５号公報、同６０－９４４６２号公報、同６０－１７４７４９号公報、同６０－１７５０５２号公報に記載のもの）などを挙げることができる。

【００１４】

これらの化合物を正孔伝達化合物として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物（特開昭６３－２９５６９５号公報などに記載のもの）及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物（米国特許第４，１２７，４１２号明細書、特開昭５３－２７０３３号公報、同５４－５８４４５号公報、同５４－１４９６３４号公報、同５４－６４２９９号公報、同５５－７９４５０号公報、同５５－１４４２５０号公報、同５６－１１９１３２号公報、同６１－２９５５５８号公報、同６１－９８３５３号公報、同６３－２９５６９５号公報などに記載のもの）、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【００１５】

該ポリフィリン化合物の代表例としては、ポリフィリン；５，１０，１５，２０－テトラフェニル－２１Ｈ，２３Ｈ－ポリフィリン銅（ＩＩ）；５，１０，１５，２０－テトラフェニル－２１Ｈ，２３Ｈ－ポリフィリン亜鉛（ＩＩ）；５，１０，１５，２０－テトラキス（ペンタフルオロフェニル）－２１Ｈ，２３Ｈ－ポリフィリン；シリコンフタロシアニンオキシド；アルミニウムフタロシアニンクロリド；フタロシアニン（無金属）；ジリチウムフタロシアニン；銅テトラメチルフタロシアニン；銅フタロシアニン；クロムフタロシアニン；亜鉛フタロシアニン；鉛フタロシアニン；チタニウムフタロシアニンオキシド；マグネシウムフタロシアニン；銅オクタメチルフタロシアニン；などが挙げられる。

【００１６】

また該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラフェニル－４，４’－ジアミノビフェニル；Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（３－メチルフェニル）－４，４’－ジアミノビフェニル（ＴＰＤ）；２，２－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）プロパン；１，１－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）シクロヘキサン；Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラ－ｐ－トリル－４，４’－ジアミノビフェニル；１，１－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）－４－フェニルシクロヘキサン；ビス（４－ジメチルアミノ－２－メチルフェニル）フェニルメタン；Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（４－メチキシフェニル）－４，４’－ジアミノビフェニル；Ｎ，Ｎ’－テトラフェニル－４，４’－ジアミノビフェニルエーテル；４，４’－ビス（ジフェニルアミノ）クオードリフェニル；Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリ（ｐ－トリル）アミン；４－（ジ－ｐ－トリルアミン）－４’－［４（ジ－ｐ－トリルアミン）スチリル］スチルベン；４－Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノ－（２－ジフェニルビニル）ベンゼン；３－メトキシ－４’－Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノスチルベン；Ｎ－フェニルカルバゾールなどが挙げられる。

【００１７】

上記ＥＬ素子における該正孔注入層は、これらの正孔伝達化合物一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

【００１８】

次に、本発明の化合物を用いたＥＬ素子を作製する好適な方法の例を各構成の素子それぞれについて説明する。前記の陽極／発光層／陰極からなるＥＬ素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、１μｍ以下、好ましくは１０～２００ｎｍの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製したのち、この上に発光材料である一般式（Ｉ）で表される化合物の薄膜を形成させ、発光層を設ける。該発光材料の薄膜化の方法としては、例えば、スピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、蒸着法が好ましい。

【００１９】

該発光材料の薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する発光層に用いる有機化合物の種類、分子累積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度５０～４００℃、真空度10^{-5}～10^{-3}Ｐａ、蒸着速度０．０１～５０ｎｍ／ｓｅｃ、基板温度－５０～＋３００℃、膜厚５ｎｍないし５μｍの範囲で適宜選ぶ事が望ましい。次にこの発光層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、１μｍ以下、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のＥＬ素子が得られる。なお、このＥＬ素子の作製ににおいては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作製することも可能である。

【００２０】

次に、陽極／正孔注入層／発光層／陰極からなるＥＬ素子の作製法について説明すると、まず、陽極を前記のＥＬ素子の場合と同様にして形成した後、その上に、正孔伝達化合物からなる薄膜を蒸着法などにより形成し、正孔注入層を設ける。この際の蒸着条件は、前記発光材料の薄膜形成の蒸着条件に準じれば良い。次に、この正孔注入層の上に、順次発光層及び陰極を、前記ＥＬ素子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のＥＬ素子が得られる。

なお、このＥＬ素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

また、陽極／発光層／電子注入層／陰極からなるＥＬ素子の作製法について説明すると、まず、陽極を前記のＥＬ素子の場合と同様にして形成した後、その上に、前記の蒸着条件に準じ発光材料からなる薄膜を形成し、発光層を設ける。次に、この発光層の上に、電子伝達化合物からなる薄膜を蒸着法等により形成し、電子注入層を設け、ついでこの上に、陰極を前記ＥＬ素子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のＥＬ素子が得られる。なお、このＥＬ素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、陽極の順に作製することも可能である。

さらに、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極からなるＥＬ素子の作製法について説明すると、前記のＥＬ素子の場合と同様にして、陽極、正孔注入層、発光層、電子注入層、陰極を順次設けることにより所望のＥＬ素子が得られる。なお、このＥＬ素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

【００２１】

このようにして得られたＥＬ素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として電圧５～４０Ｖ程度を印加すると、発光が透明又は半透明の電極側より観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が＋、陰極が－の状態になったときのみ発光する。なお印加する交流の波形は任意でよい。

【００２２】

次に、該ＥＬ素子の発光メカニズムについて、陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極の構

成の場合を例に上げて説明する。前記陽極を＋、陰極を－の極性として電圧を印加すると、該陽極より正孔注入層内に電界により注入される。この注入された正孔は、該正孔注入輸送層内を発光層との界面に向けて輸送され、この界面から発光機能が発現される領域（例えば発光層）に注入又は輸送される。
一方、電子は、陰極から発光層内に電界により注入され、さらに輸送され、正孔のいる領域、すなわち、発光機能が発現される領域で正孔と再結合する（この意味で、前記領域は再結合領域といってもよい）。この再結合が行われると、分子、その会合体または結晶などの励起状態が形成され、これが光に変換される。なお、再結合領域は、正孔注入輸送層と発光層との界面でもよいし、発光層と陰極との界面でもよく、あるいは両界面より離れた発光層中央部であってもよい。これは使用する化合物の種類、その会合や結晶構造により変わる。

【００２３】

【実施例】

次に本発明を実施例及び応用例に基づいて更に詳しく説明する。

実施例１

Ｎ，Ｎ’－ジ（９－アンスリルエチル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンジジンの合成

９－アンスリル酢酸４．７ｇ（０．０２０ｍｏｌ）を乾燥トルエン３０ｍｌに溶解し、塩化チオニル３ｍｌ（０．４１ｍｏｌ）を加え、７０℃で２時間攪拌した。トルエンと共に過剰の塩化チオニルを減圧留去した後再びトルエン３０ｍｌに溶解し、この溶液とＮ，Ｎ’－ジフェニルベンジジン１．７ｇ（０．００５ｍｏｌ）をトルエン３０ｍｌに溶解し、カリウムｔ－ブトキシド１．３ｇ（０．０１２ｍｏｌ）を加えた溶液中に滴下した。
反応液を２時間還流した後、放冷し、沈澱をろ去した。ろ液をエバポレートした後トルエンで再結晶し、黄色結晶２．６ｇを得た。得られた化合物２．３ｇ（０．００３ｍｏｌ）をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）５０ｍｌに懸濁させ、氷冷下１Ｍボラン－ＴＨＦ溶液１０ｍｌ（０．０１０ｍｏｌ）を滴下した。氷冷下１時間攪拌した後１時間還流した。放冷後、６規定塩酸５ｍｌを滴下してボランを分解し、そのあとＴＨＦを留去した。残さに水酸化ナトリウムを加え、強アルカリ性にした後トルエンを加えて抽出した。トルエン層を水洗した後、硫酸マグネシウムで脱水し、エバポレーターで濃縮し、トルエンで再結晶して黄色結晶１．１ｇ（収率３０％）を得た。この化合物のクロロホルム中での蛍光極大は５３８ｎｍであった。また、 ^{1}Ｈ－ＮＭＲのケミカルシフトは以下の通りである。
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（$CDCl_3$） δ＝８．３７ｐｐｍ（１Ｈ，ｓ）、８．１４ｐｐｍ（２Ｈ，ｄｓ）、８．０９ｐｐｍ（２Ｈ，ｄ）、６．９～７．６（１４Ｈ，ｍ）、４．１４（２Ｈ，ｍ）、３．９９（２Ｈ，ｍ）

【００２４】

実施例２

Ｎ，Ｎ’－ジ（９－アンスリルエチル）－Ｎ，Ｎ’－ジ（３－メチルフェニル）ベンジジンの合成

実施例１で用いたＮ，Ｎ’－ジフェニルベンジジンを Ｎ，Ｎ’－ジ（３－メチルフェニル）ベンジジンに代えて、実施例１に準じる方法で合成した。

【００２５】

実施例３

Ｎ，Ｎ’－ジ（９－アンスリルエチル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－２，２’－ジメチルベンジジンの合成

実施例１で用いたＮ，Ｎ’－ジフェニルベンジジンを Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－２，２’－メチルベンジジンに代えて、実施例１に準じる方法で合成した。

【００２６】

実施例４

Ｎ，Ｎ’－ジ（１－ピレニルエチル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンジジンの合成

実施例１で用いた９－アンスリル酢酸を１－ピレニル酢酸に代えて、実施例１に準じる方法で合成した。

【００２７】
実施例５
Ｎ，Ｎ’－ジ［３－（９－アンスリル）プロピル］－Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンジジンの合成
実施例１で用いた９－アンスリル酢酸を９－アンスリルプロピオン酸に代えて、実施例１に準じる方法で合成した。
【００２８】
応用例１（２層積層型ＥＬ素子）
２５ｍｍ×７５ｍｍ×１．１ｍｍのガラス基板上にＩＴＯを蒸着法にて５０ｎｍの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置（真空機工（株）製）の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぼに実施例１で得られた化合物をいれて真空槽を１×１０$^{-4}$ Ｐａまで減圧した。
その後、前記るつぼより実施例１で得られた化合物を発光層として５０ｎｍ蒸着した。蒸着速度は０．１～０．２ｎｍ／秒であった。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にアルミニウム製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次に、グラファイト製のるつぼにマグネシウムを入れ、また別のるつぼに銀を装着した。
その後真空槽を２×１０$^{-4}$ Ｐａまで減圧してから、マグネシウムを１．２～２．４ｎｍ／秒の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぼから銀を０．１～０．２ｎｍ／秒の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に２００ｎｍ積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ、色度座標でＧｒｅｅｎｉｓｈ　Ｙｅｌｌｏｗで表される発光を得た。
【００２９】
応用例２（３層積層型ＥＬ素子）
２５ｍｍ×７５ｍｍ×１．１ｍｍのガラス基板上にＩＴＯを蒸着法にて５０ｎｍの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置（真空機工（株）製）の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぼにＴＰＤをいれ、また別のるつぼに実施例１で得られた化合物をいれて真空槽を１×１０$^{-4}$ Ｐａまで減圧した。
その後ＴＰＤ入りの前記るつぼを加熱し、ＴＰＤを蒸着速度０．１～０．２ｎｍ／秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚５０ｎｍの正孔注入層を製膜させた。次いで、これを真空槽より取り出す事なく、正孔注入層の上に、もう一つのるつぼより実施例１で得られた化合物を発光層として５０ｎｍ蒸着した。蒸着速度は０．１～０．２ｎｍ／秒であった。
これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にアルミニウム製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次に、グラファイト製のるつぼにマグネシウムを入れ、また別のるつぼに銀を装着した。
その後真空槽を２×１０$^{-4}$ Ｐａまで減圧してから、マグネシウムを１．２～２．４ｎｍ／秒の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぼから銀を０．１～０．２ｎｍ／秒の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に２００ｎｍ積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。
ＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧２８Ｖを印加すると電流が１００ｍＡ／ｃｍ^{2}　程度流れ、色度座標でＧｒｅｅｎｉｓｈ　Ｙｅｌｌｏｗの発光を得た。
【００３０】
応用例３
２５ｍｍ×７５ｍｍ×１．１ｍｍのガラス基板上にＩＴＯを蒸着法にて１００ｎｍの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板に、正孔注入輸送材料として、ポリ（Ｎ－ビニルカルバゾール）０．５重量部、電子注入輸送材料として、２－（４’－ターシャリーブチルフェニル）－５－（４”－ビフェニル）－１，３，４－オキサジアゾール０．５重量部、発光材料として実施例４の化合物を０．

０１重量部を含む１，２－ジクロロエタン溶液から、１０００ｒｐｍ、１０ｓｅｃおよび６０００ｒｐｍ、１５ｓｅｃの逐次２段の回転数で発光層をスピンコートして薄膜化した。

次いで、蒸着装置（真空機工（株）製）の基板ホルダーに固定して真空層を1×10^{-4}Ｐａまで減圧し、石英製のるつぼに入れたトリス（８－ヒドキシキノリノ）アルミニウムを電子注入輸送層として２０ｎｍ蒸着した。さらに、グラファイト製のるつぼにマグネシウムを入れ、その後真空槽を2×10^{-4}Ｐａまで減圧してから、マグネシウムを５～５０ｎｍ／秒の蒸着速度で、マグネシウム電極を発光層の上に２００ｎｍ積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ＩＴＯ電極を陽極、マグネシウム電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加すると、１００ｍＡ／ｃｍ^2　の電流が流れ、Ｇｒｅｅｎの発光が見られた。

【００３１】

応用例４

応用例３の発光材料を、実施例４で得られた化合物から実施例５で得られた化合物に代えて、応用例３に準じる方法で素子を作成した。得られた素子に、ＩＴＯ電極を陽極、マグネシウム電極を陰極として、直流電圧を印加すると、１１０ｍＡ／ｃｍ^2　の電流が流れ、色度座標でＢｌｕｅｉｓｈ　Ｇｒｅｅｎの発光が見られた。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)

CA(STN)

CAOLD(STN)

REGISTRY(STN)